

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-065469

(43)Date of publication of application : 08.03.1994

(51)Int.Cl. C08L 61/06

(21)Application number : 04-219959 (71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 19.08.1992 (72)Inventor : YANAGISAWA KENICHI
TERAO MASARU

(54) TOUGH PHENOL RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a tough phenol resin useful for a molding material, laminate, etc., by blending a novolak phenolic resin with an epoxy-modified polyolefin and/or an epoxy group-containing specific hydrogenated block copolymer in a molten state.

CONSTITUTION: 95-50 pts.wt. novolak phenolic resin is blended in a molten state with 5-50 pts.wt. at least one or more of resins selected from a modified polyolefin resin containing an epoxy group in the molecule and an epoxy-modified substance of a hydrogenated block copolymer obtained by hydrogenating a block copolymer comprising a polymer block A consisting essentially of at least one vinyl aromatic compound and a polymer block B consisting essentially of at least one conjugated diene compound to give the objective tough phenol resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-65469

(43)公開日 平成6年(1994)3月8日

(51)Int.Cl.⁵
C 0 8 L 61/06

識別記号
LMY

庁内整理番号
8215-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-219959

(22)出願日 平成4年(1992)8月19日

(71)出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(72)発明者 柳沢 健一

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住
友ベークライト株式会社内

(72)発明者 寺尾 賢

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住
友ベークライト株式会社内

(54)【発明の名称】 強靱なフェノール樹脂

(57)【要約】

【目的】 ノボラック型フェノール樹脂とエポキシ変性ポリオレフィンおよび/またはエポキシ基を含有する特定の水添ブロック共重合体を熔融混合させることにより得られる、成形材料あるいは積層板等の用途に有用で強靱なフェノール樹脂を提供することにある。

【構成】 ノボラック型フェノール樹脂95～50重量%と分子内にエポキシ基を含有する変性ポリオレフィン樹脂、又は少なくとも1個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAと少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBよりなるブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体のエポキシ変性物の中から選ばれた少なくとも1種以上の樹脂5～50重量%とを熔融混合させてなることを特徴とする強靱なフェノール樹脂。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ノボラック型フェノール樹脂95～50重量%と分子内にエポキシ基を含有する変性ポリオレフィン樹脂、又は少なくとも1個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAと少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBよりなるブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体のエポキシ変性物の中から選ばれた少なくとも1種以上の樹脂5～50重量%とを溶融混合させてなることを特徴とする強靱なフェノール樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、フェノール樹脂成形材料、フェノール樹脂積層板のベース樹脂あるいはエポキシ樹脂成形材料やエポキシ粉体塗料の硬化剤として好適に用いられる強靱なフェノール樹脂に関する。

【0002】

【従来の技術】 フェノール樹脂は、電気絶縁性が良好である、十分な機械強度がある、耐熱性がよい、熱膨張係数が低い、難燃性である、安価である等さまざまな特徴を有するため、電気あるいは機械部品に広く用いられているが脆いという欠点がある。この欠点を改良するため、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリカーボネート等の非晶性熱可塑性樹脂とある種の変性フェノール樹脂とのIPNが検討されているが、これらの物は、強靱化の改良が不十分であり、流動性が低下する等極めて不満足な物であった。又、フェノール樹脂と相溶性の良いNBR等のゴムとのブレンドも検討されているが、この方法では、フェノール樹脂の強靱化は図れるものの、強靱化に効果がでる程度までゴムを添加すると流動性が極端に低下するという問題があった。ポリオレフィン系樹脂は、安価である、耐衝撃性がよい、軟化点が高い、透明である、電気絶縁性がよい、化学的に安定である、透湿性が小さいなど多くの長所を有しているため、ポリオレフィン系樹脂を添加することによりフェノール樹脂の強靱化が図れれば最も好ましいが、フェノール樹脂は親水性の樹脂であり、一方ポリオレフィン系樹脂は親油性の樹脂であるためお互いの相溶性が悪く、従来このような方法による強靱化の例は見いだされていなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、ノボラック型フェノール樹脂とエポキシ基を含有する変性ポリオレフィンおよび/またはエポキシ基を含有する特定の水添ブロック共重合体を溶融混合させることにより得られる、成形材料あるいは積層板等の用途に有用で強靱なフェノール樹脂を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らはポリオレフィン系樹脂が極めて強靱でかつ軟化点の低い樹脂である

ことに着目し、フェノール樹脂とポリオレフィン系樹脂との相溶性を改善する方法について鋭意検討した結果、特定の変性ポリオレフィンとノボラック型フェノール樹脂とを溶融混合させると、均一に混合したブレンド物が得られ、このブレンド物をフェノール樹脂成形材料、フェノール樹脂積層板のベース樹脂あるいはエポキシ樹脂成形材料やエポキシ粉体塗料の硬化剤として用いると強靱な特性が得られることを見だし本発明を完成するに至った。即ち本発明は、ノボラック型フェノール樹脂95～50重量%と分子内にエポキシ基を含有する変性ポリオレフィン樹脂、又は少なくとも1個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAと少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBよりなるブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体のエポキシ変性物の中から選ばれた少なくとも1種以上の樹脂5～50重量%とを溶融混合させてなることを特徴とする成形材料あるいは積層板等の用途に有用で強靱なフェノール樹脂に関するものである。

【0005】 本発明の原料として用いられるノボラック型フェノール樹脂は特に限定するものでなく市販されているものであり、例えば、フェノール類とホルマリンとをフェノール類/ホルムアルデヒドの比が、0.5～1.0となるような配合比率で反応釜に仕込み、更にシュウ酸、塩酸、硫酸、トルエンスルホン酸等の触媒を加えた後加熱し、適当な時間還流反応を行った後、分離した水を除去するため真空脱水あるいは静置脱水し、更に残っている水と未反応のフェノール類を除去する方法により得ることができる。これらの樹脂あるいは複数の原料成分を用いることにより得られる共縮合フェノール樹脂は、単独あるいは二種以上組み合わせて用いられる。

【0006】 本発明の原料として用いられる分子内にエポキシ基を含有する変性ポリオレフィン樹脂は、特に限定するものでなく市販されているものであり、エチレンとグリシジルメタアクリレートとの共重合体、ポリプロピレンにグリシジルメタアクリレートをグラフト化した物あるいはエチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、エチレン・アクリレート共重合体、エチレン・メタクリレート共重合体とグリシジルメタアクリレートとの3元共重合体等が例示される。

【0007】 本発明の原料として用いられるエポキシ基を含有する水添ブロック共重合体は特に限定するものでなく市販されているものであり、エポキシ化スチレンーエチレン・ブチレンスチレンブロック共重合体、エポキシ化スチレンーエチレン・プロピレンスチレンブロック共重合体等が挙げられる。本発明に使用するエポキシ変性ブロック共重合体は、水添前のブロック共重合体に不飽和二重結合を有するエポキシ化合物を付加反応させることにより得られる。

【0008】 本発明の変性フェノール樹脂は、ノボラッ

(3)

ク型フェノール樹脂95～50重量%とエポキシ基を含有する変性ポリオレフィンおよび／またはエポキシ基を含有する特定の水添ブロック共重合体5～50重量%とを加圧ニーダーあるいはバンバリーミキサーにて100～200℃で5～30分溶融混合させることにより得られる。溶融混合の際、顕著なトルクの上昇が認められることから、ノボラック型フェノール樹脂とエポキシ基を含有する変性ポリオレフィンおよび／またはエポキシ基を含有する特定の水添ブロック共重合体との間に何らかの物理的ないし化学的変化が生じているものと考えられる。本発明の変性フェノール樹脂において、ノボラック型フェノール樹脂とエポキシ基を含有する変性ポリオレフィンおよび／またはエポキシ基を含有する特定の水添ブロック共重合体は、95：5～50：50重量%、好ましくは90：10～70：30重量%、更に好ましくは85：15～75：25重量%の範囲で配合される。変性ポリオレフィンおよび／またはエポキシ基を含有する特定の水添ブロック共重合体の配合比率が5重量%を下回ると曲げ強度、耐衝撃性などの特性の改善効果が不十分となり、50重量%を上回ると流動性が低下する。

【0009】このように本発明の変性フェノール樹脂は、均一に混合したブレンド物であり、このブレンド物をフェノール樹脂成形材料、フェノール樹脂積層板のベース樹脂あるいはエポキシ樹脂成形材料やエポキシ粉体塗料の硬化剤として用いると強靱な特性が得られる。その理由は、溶融混合の際、ノボラック型フェノール樹脂とエポキシ基を含有する変性ポリオレフィンおよび／またはエポキシ基を含有する特定の水添ブロック共重合体との間に物理的ないし化学的変化が生じて両ポリマーの相溶性が改善され、ミクロ相分離構造を取ることが可能になり、微細に分散した島成分の変性ポリオレフィンおよび／またはエポキシ基を含有する特定の水添ブロック共重合体が衝撃を吸収する働きを有するためと考えられる。

【0010】

【実施例】

《実施例1》ノボラック型フェノール樹脂（住友デュレズ（株）製スミライトレジンR PR-51470）80重量部及びエポキシ変性ポリエチレン（住友化学（株）製ボンドファーストR E）20重量部を加圧ニーダー中に投入し、100～120℃で10～30分間溶融混練し、ロールでシート化した後室温まで冷却し、シートペレタイザーでペレット化して変性フェノール樹脂Aを得た。このようにして得られた変性フェノール樹脂A40重量部、硬化剤としてヘキサミン7重量部及び補強材としてガラス繊維53重量部を配合し、ロール混練することにより成形材料を得た。その後175℃、3分間という条件で成形を行い、成形性を評価すると共に得られた試験片について曲げ強度、シャルピー衝撃強さの評価を行った。その評価結果を表1に示す。

《実施例2》ノボラック型フェノール樹脂（住友デュレズ（株）製スミライトレジンR PR-51470）60重量部及びエポキシ変性スチレン-エチレン・ブチレン-スチレンブロック共重合体（旭化成（株）製タフテックR Z-513）40重量部を加圧ニーダー中に投入し、100～120℃で10～30分間溶融混練し、ロールでシート化した後室温まで冷却し、シートペレタイザーでペレット化して変性フェノール樹脂Bを得た。このようにして得られた変性フェノール樹脂B40重量部、硬化剤としてヘキサミン7重量部及び補強材としてガラス繊維53重量部を配合し、ロール混練することにより成形材料を得た。その後175℃、3分間という条件で成形を行い、成形性を評価すると共に得られた試験片について曲げ強度、シャルピー衝撃強さの評価を行った。その評価結果を表1に示す。

《実施例3》ノボラック型フェノール樹脂（住友デュレズ（株）製スミライトレジンR PR-51470）70重量部及びエチレン・メタクリレート・グリシジルメタクリレート3元共重合体（住友化学（株）製エスプレンEMA R）30重量部を加圧ニーダー中に投入し、100～120℃で10～30分間溶融混練し、ロールでシート化した後室温まで冷却し、シートペレタイザーでペレット化して変性フェノール樹脂Cを得た。このようにして得られた変性フェノール樹脂C40重量部、硬化剤としてヘキサミン7重量部及び補強材としてガラス繊維53重量部を配合し、ロール混練することにより成形材料を得た。その後175℃、3分間という条件で成形を行い、成形性を評価すると共に得られた試験片について曲げ強度、シャルピー衝撃強さの評価を行った。その評価結果を表1に示す。

【0011】《比較例1》ノボラック型フェノール樹脂（住友デュレズ（株）製スミライトレジンR PR-51470）40重量部、硬化剤としてヘキサミン7重量部及び補強材としてガラス繊維53重量部を配合し、実施例1と同様にしてロール混練し、成形後その特性評価を行った。その評価結果を表2に示す。

《比較例2》ノボラック型フェノール樹脂（住友デュレズ（株）製スミライトレジンR PR-51470）97重量部及びエポキシ変性ポリエチレン（住友化学（株）製ボンドファーストR E）3重量部を加圧ニーダー中に投入し、100～120℃で5～30分間溶融混練し、ロールでシート化した後室温まで冷却し、シートペレタイザーでペレット化して変性フェノール樹脂Dを得た。このようにして得られた変性フェノール樹脂D40重量部、硬化剤としてヘキサミン7重量部及び補強材としてガラス繊維53重量部を配合し、実施例1と同様にしてロール混練し、成形後その特性評価を行った。その評価結果を表2に示す。

《比較例3》ノボラック型フェノール樹脂（住友デュレズ（株）製スミライトレジンR PR-51470）4

(4)

0重量部及びエポキシ変性スチレンーエチレン・ブチレンー
スチレンブロック共重合体（旭化成（株）製タフテックR Z-513）60重量部を加圧ニーダー中に投入し、180～200℃で5～30分間熔融混練し、ロールでシート化した後室温まで冷却し、シートペレタイザーでペレット化して変性フェノール樹脂Eを得た。このようにして得られた変性フェノール樹脂E 40重量部、硬化剤としてヘキサミン7重量部及び補強材としてガラス繊維53重量部を配合し、実施例1と同様にしてロール混練し、成形後その特性評価を行った。その評価結果を表2に示す。

【0012】

表 1

		実 施 例		
		1	2	3
配 合	変性フェノール樹脂A	40		
	変性フェノール樹脂B		40	
	変性フェノール樹脂C			40
	ヘキサミン	7	7	7
	ガラス繊維	53	53	53
物 性	成形性 *1	○	○	○
	曲げ強度(N/mm ²) *2	230	240	235
	シャルピー衝撃強度 (J/cm ²) *3	0.45	0.55	0.40

【0013】

表 2

		比 較 例		
		1	2	3
配 合	ノボラック型フェノール樹脂	40		
	変性フェノール樹脂D		40	
	変性フェノール樹脂E			40
	ヘキサミン	7	7	7
	ガラス繊維	53	53	53
物 性	成形性 *1	○	△	×
	曲げ強度(N/mm ²) *2	180	190	185
	シャルピー衝撃強度(J/cm ²) *3	0.20	0.25	0.25

【0014】*1 成形性：成形後の試験片の表面の状態及び成形材料の試験片金型への充填状態を目視で観察し評価した。

○：試験片外観：良好、金型への充填状態：良好
△：試験片外観：やや凹凸、金型への充填状態：ギリギリ

×：試験片外観：凹凸、金型への充填状態：未充填発生

*2 曲げ強度：JIS K6911に準じて測定した。

*3 シャルピー衝撃強度：JIS K6911に準じて測定した。

(5)

【0015】

【発明の効果】表1～2から明らかなように、本発明の変性フェノール樹脂をフェノール樹脂成形材料、フェノ

ール樹脂積層板のベース樹脂或いはエポキシ樹脂成形材料やエポキシ粉体塗料の硬化剤として用いると強靱な特性有する組成物が得られる。